# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-099968

(43)Date of publication of application: 16.04.1996

(51)Int.CI.

C07D303/24

(21)Application number: 06-237867

(71)Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing:

30.09.1994 (72)Invento

(72)Inventor: INOMA EIJI

AKASE HISASHI MURAI NOBUYUKI

MURAI HIROYA

## (54) PRODUCTION OF (METH)ACRYLATE HAVING EPOXY GROUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as a modifying agent for coatings or resins by reacting the monoglycidylether of a diol compound with a (meth) acrylic acid lower alkyl ester.

CONSTITUTION: (A) A (meth)acrylic acid lower alkyl ester and (B) a diol monoglycidyl ether of formula I (Y is divalent hydrocarbon which may contain an oxygen atom in the main chain) are subjected to an ester exchange reaction in the presence of an ester exchange catalyst (preferably titanium alkoxide) preferably at 60–120° C to obtain the objective compound of formula II (R is H, methyl). The component B is preferably obtained by subjecting a diol of formula: HO-Y-OH and an epoxyhalohydrin to a ring-opening addition reaction in the presence of a catalyst (preferably boron trifluoride complex), adding a hydrogen halide-removing agent (preferably an alkali(ne earth) metal hydroxide) to the reaction mixture, and subsequently recovering the objective compound from the obtained reaction mixture.

$$C - C - C - O - Y - OH$$

П

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-99968

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> C 0 7 D 303/24

職別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-237867	(71)出願人 000005968
		三菱化学株式会社
(22) 出願日	平成6年(1994)9月30日	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
		(72)発明者 猪間 栄治
		兵庫県明石市大久保町西脇1180-170
		(72)発明者 赤瀬 寿
		兵庫県加古郡播磨町本荘206-1
		(72)発明者 村井 信行
		三重県四日市市東邦町一番地 三菱化成株
		式会社四日市工場内
		(72)発明者 村井 浩也
		三重県四日市市東邦町一番地 三菱化成株
		式会社四日市工場内
	•	(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 エポキシ基を有する (メタ) アクリレートの製造方法

### (57)【要約】

【目的】 グリシジル基を有する (メタ) アクリレート の有利な製造法を提供する。

【構成】 (メタ) アクリル酸メチルとジオールのモノグリシジルエーテルとをエステル交換触媒の存在下に反応させる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルと、下記一般式[II]

(式中、Yは主鎖中に酸素を含んでいてもよい2価の炭化水素基を表す)で示されるジオールモノグリシジルエーテルとを、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする下記一般式[!]

【化2】

$$CH_{2} = C - CO_{2} - Y - O - C - C - C$$
 (1)

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Yは前示一般式〔II〕と同じものを表す)で示されるエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項2】 下記一般式[|||]

(式中、Yは前示一般式[II]と同じものを表す)で示されるジオールとエピハロヒドリンとを触媒の存在下で開環付加反応させ、次いで反応混合物に脱ハロゲン化水素剤を添加して閉環反応させ、得られた反応混合物から上記一般式[II]で示されるジオールモノグリシジルエーテルを回収し、これを(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする一般式[I]で示されるエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項3】 一般式 [III] で表されるジオールとエピハロヒドリンとを脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させ、反応混合物から一般式 [II] で示されるジオールモノグリシジルエーテルを回収し、これを (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルと、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする一般式 [I] で示されるエポキシ基を有する (メタ) アクリレートの製造方法。

【請求項4】 エステル交換反応の反応混合物に水を添加してエステル交換触媒を失活させたのち、有機溶媒でエポキシ基を有する(メタ)アクリレートを抽出することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項5】 エステル交換触媒が、チタンアルコラート、有機スズ化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類

金属の炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩から選ばれるものであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項6】 一般式[II] または[III] における2 価の炭化水素基Yが、炭素数2~8のアルキレン基であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項7】 脱ハロゲン化水素剤がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物であることを特徴とする請求項2ないし6のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項8】 開環付加反応の触媒が3フッ化ホウ素錯体であることを特徴とする請求項2記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項9】 エステル交換反応を、60~120℃で行うことを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、塗料等の原料として有用なエポキシ基を有する(メタ)アクリレート、特に末端にグリシジル基を有する(メタ)アクリレートの製造方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】2ーグリシジルオキシエチルメタクリレート等に代表されるグリシジル基を有する(メタ)アクリレート化合物は、特公昭48-22169に示されているように塗料または樹脂改質剤の原料として有用な化合物である。この化合物は、(メタ)アクリロイル基部分でビニル重合を行った後、側鎖のエポキシ基部分で他の官能基と架橋反応を行い、塗膜として有用な性質を発現する。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】この化合物の製造法としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートにエピハロヒドリンを開環付加反応させ、次いで生成した2ー(3′ーハロー2ーヒドロキシプロピルオキシ)エチル(メタ)アクリレートをアルカリで閉環する方法が知られている。(Zh. Org. Khim., 11(8), 1616-19(1975))

[0004]

【化4】

【〇〇〇5】(Rは水素原子又はメチル基を表し、Xはハロゲン原子を表す)

しかし、この方法では副反応が生起しやすく、特に、2 段目の閉環反応で、原料の(メタ)アクリレートの分解 反応が生起しやすい。その結果、(メタ)アクリル酸や ジオールが副生すると共に、副生物が更に反応して多種 類の副生物を生ずる。

【0006】これらの副反応は製品の収率を低下させるだけでなく、製品の純度も低下させ、製品を樹脂原料として使用すると樹脂のゲル化等を引き起こす欠点がある。また、別の合成法として、ハロゲン化エチルグリシジルエーテルを(メタ)アクリル酸の金属塩と反応させる方法が知られている。(Sint. Nov. Monomerov 62-67(Ref. Zh., Khim, 1973, Abstr. No. 19N181))

[0007]

【化5】

【0008】しかし、この方法は、原料のハロゲン化エチルグリシジルエーテルを入手するのが困難であり、工業的製造法としては採用し難い。従って、本発明は、末端にグリシジル基を有する(メタ)アクリレートの工業的に有利な製造法を提供することを目的とするものである。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、ジオール化合物のモノグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルとを、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることで、

目的化合物を高収率かつ高純度で得られることを見出した。

【0010】この方法で原料として用いるジオール化合物のモノグリシジルエーテルは、特公昭58-42867やCollection Czechoslov. Chem. Commun, 32 (10) 3794-9 (1967) に記載があるように、

① ジオール化合物とエピハロヒドリンとを酸性触媒の存在下で開環付加反応させてハロアルコールとした後、アルカリの存在下で閉環することによってグリシジルエーテル化する2段階法、または

② ジオール化合物とエピハロヒドリンとをアルカリ化合物を用いて直接脱ハロゲン付加反応させる1段階法で容易に製造することができる。すなわち、ジオールとエピハロヒドリンの反応は容易に進行し、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとエピハロヒドリンとをに得られたモノグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、未反応ジオール等の混合物からのモノグリシジルエーテル、未反応ジオール等の混合物からのモノグリシジルエーテルの分離は、抽出、蒸留等の通常の分離操作でおりに行なうことができる。また、このようにして得られた高純度のグリシジルモノエーテルと(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとのエステル交換も容易に進行し、好収率で末端にグリシジル基を有する(メタ)アクリレートを取得することができる。

【0011】以下、本発明を工程ごとに説明する。

工程1:エピハロヒドリンとジオールとの開環付加反応 触媒の存在下で、エピハロヒドリンのオキシラン環とジオールの水酸基を開環付加反応させることにより、ジオールの一方の水酸基を3ーハロー2ーヒドロキシプロピルオキシ基で置換する。

【0012】ジオール化合物としては、1級水酸基を2個有する $\alpha$ ,  $\omega$ -ジオールであればよく、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレ

ングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、p-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【0013】上記の開環付加反応では、通常モノエーテル体に加えてジエーテル体も生成する。反応に用いるジオール化合物の分子量が大きくなると、生成するモノエーテル体とジエーテル体との沸点や溶媒への溶解性などの物性が近似して来るので、両者の分離が困難となる。従って、通常は炭素数2~10のアルキレンジオールは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリー1,3ープロパンジオール、ジー1,4ーブタンジオール等のアルキレンジオールを用いるのが好ましい。特に好ましいのは中間に酸素を含んでいる炭素数4~10のアルキレンジオールを用いるのが好ましい。特に好ましいのは中間に酸素を含んでいてもよい炭素数2~8のアルキレンジオールである。

【0014】なお、ジオールに対するエピハロヒドリンの反応比率を小さくしてジエーテル体の生成を抑制する場合には、更に高分子量のポリエチレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を用いることも可能であるが、その場合でもジオールとしては平均分子量500以下のものを用いるのが好ましい。エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン又はエピブロモヒドリンが用いられるが、エピクロロヒドリンが入手が容易なので好んで用いられる。

【0015】反応に供するジオールとエピハロヒドリンの比率は通常モル比で1:1、5~2:1の範囲である。ジオールに対するエピハロヒドリンのモル比が大きいと、ジエーテルの生成が多くなり、逆にモル比が小さいと、未反応ジオールが多量に残存し、いずれの場合も目的物であるモノエーテルの収量が低下し好ましくない。ジオールに対するモノエーテルの収率が最も良いのは、モル比を1:1付近で反応させた場合である。ジオールとエピハロヒドリンの反応は、両者を同時に反応器

に仕込むよりも、先ず反応器にジオールと触媒を混合した液を調製しておき、これにエピハロヒドリンを徐々に添加してゆく方法が好ましい。このようにするとジエーテルの副生を抑制することができ、また反応熱による温度上昇により重合などの副反応が生起するのを抑制することができる。

【0016】触媒としては、酸性触媒、3級アミン、4級アンモニウム塩などを用いることができるが、なかでも3ふっ化ホウ素ジエチルエーテル錯体や4塩化スズなどのルイス酸触媒、特に三フッ化ホウ素エーテル錯体が好ましい。触媒の使用量は、ジオールに対して通常0.1~10モル%である。

【0017】反応温度は-20℃~100℃、好ましくは0~70℃程度で行われる。反応はジオールの融点以上で行なうのが好ましい。反応は、無溶媒でも行ないうるが、炭化水素、エーテル等の反応に不活性な溶媒を用いることもできる。反応温度がジオールの融点よりも低い場合には、溶媒を用いて反応系を液相に維持する。

【0018】反応は通常ジオールとエピハロヒドリンとを混合したのち10分~20時間程度で完了する。反応の完了はガスクロマトグラフィー等でエピハロヒドリンの消失を確認することにより確認できる。この反応で得られる反応混合物には、反応に供するジオールとエピハロヒドリンのモル比にもよるが、通常20~50%程度のモノエーテル(開環してハロアルコール型になっている)、数~40%程度のジエーテル、数~40%程度の未反応ジオールが含まれており、更にこれらに加えて重合物、触媒等も存在している。

【 O O 1 9 】この反応混合物から直ちにモノエーテルを分離することも可能であるが、通常はこの反応混合物をそのまま脱ハロゲン化水素剤で処理して閉環させてから分離を行う。

工程2:オキシラン環の閉環反応

上記の反応で得たハロアルコールのモノエーテル、ジェーテルを含む反応混合物に、脱ハロゲン化水素剤を添加してオキシラン環の閉環反応をおこなう。

[0020]

【化6】

【 O O 2 1 】脱ハロゲン化水素剤としては強アルカリが 好適であり、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが 好ましいが、水酸化パリウム、水酸化カルシウム、水酸 化リチウムなど他の水酸化アルカリ、更には弱アルカリ の炭酸ナトリウム等も使用することができる。アルカリ 化合物は通常は水溶液として、好ましくは 1 0~6 0% 水溶液として反応混合物に添加する。

【0022】添加するアルカリの量は、生成する酸を中和するに必要な量と当量であり、これは前段階でジオールに付加したエピハロヒドリンの量で決まる。具体的には、前段階で反応に使用したエピハロヒドリンの量に対して当量比で0.8~1.1、より好ましくは0.9~1.05倍程度用いられる。

【0023】アルカリの量が少なすぎると閉環反応が十分に進行せず、含ハロゲン化合物が残存して製品の安定性や次工程の操作性に悪影響を与える。逆に多すぎると

分解反応が進行し、収率、純度ともに低下する。この閉環反応に際しては溶媒の添加は通常は不要であるが、所望ならば溶媒を添加してもよい。反応にともなって、通常はハロゲン化水素のアルカリ塩が析出してくるので、 撹拌が必要である。

【0024】反応は発熱反応であるので、通常は冷却しながら、且つ反応温度が上がりすぎないようにアルカリの添加速度を調整して反応させる。好適な反応温度は0~50℃であり、反応温度が高すぎると分解反応をおこしやすい。反応はアルカリの添加終了後10分~5時間程度で完了する。

工程3:ジオールとエピハロヒドリンの直接置換反応 ジオールとエピハロヒドリンは、直接脱ハロゲン化水素 剤の存在下で反応させることもできる。

[0025]

【化7】

脱ハロゲン化水素剤

【0026】この方法は、前述の2段階反応に比べ反応速度が遅く、やや収率が低いが、簡便である。この直接置換反応ではジオール、エピハロヒドリン、脱ハロゲン化水素剤としては、前述のものをいずれも用いることができる。脱ハロゲン化水素剤の使用量は、使用するエピハロヒドリンに対し当量比で0.8~1.1程度用いるのが一般的である。反応に際しては溶媒は用いても用いなくてもよい。

【0027】反応方法としては、ジオールとエピハロヒドリンの混合物に、脱ハロゲン化水素剤を添加していく方法が好ましい。これは、反応系内に過剰の脱ハロゲン化水素剤が存在すると、エポキシ基が開裂分解をおこしやすいためである。反応は、0~100℃、好ましくは20~70℃の温度でおこなわれる。低すぎると反応の進行が遅く、逆に高すぎると加水分解などの副反応がお

こりやすい。反応時間は通常2~20時間程度である。 反応の進行に伴って、ハロゲン塩が析出するので、撹拌 しながら反応をおこなう。

【0028】工程4:モノエーテルとジエーテルとの分 離

前述の工程2または3で得られた反応混合物に水と有機溶媒を混合して液一液抽出し未反応ジオール、塩類を水相側に、モノエーテル及びジエーテルを有機相側に回する。ここで有機溶媒としては、水と相溶性のない溶剤、例えば脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、アルコールなどを用いることができるが、なかでも塩素系炭化水素、エステル、エーテル、ケトンなどの比較的極性のある溶媒が水からのエーテルの抽出能力が高く好適である。工程2又は3の反応混合物が既に十分な量の有機溶

媒を含有している場合には、追加の有機溶媒の添加は不要である。抽出は通常10~60℃で行われる。

【0029】エーテルを含む有機相からは蒸留によってモノエーテルとジエーテルとを分離する。蒸留は、エポキシ化合物の分解を防ぐために、通常は減圧下で行れる。なお、エーテルを含む有機相は、蒸留に先立ち、水洗して混入しているジオール成分を除去するのが好ましい。ジエーテルは次工程のエステル交換反応で反かでした。ジエーテルは次工程ので、この蒸留工程ではず、そのまま製品のグリシジル基を有する(メタ)はデーテルの混入してくるので、この蒸留工程ではデーテルの混入してくるので、この蒸留工程ではできる。副生物として回収されたジエーテルは樹脂の改算力などの用途に用いることができる。また、抽出に際し水相中に移行したジオールは、必要に応じて抽出、または蒸留によって回収し再使用することができる。

【0030】工程5:ジオールモノグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとのエステル交換

上述により得られたジオールモノグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換反応させ、目的とす るグリシジル基を有する (メタ) アクリレートを生成させる。

【0031】 【化8】

$$HO-Y-O-C-C-C$$

$$CH_{2} = CCO_{2}R'$$

$$Cat$$

$$CH_{2} = C-CO_{2}-Y-O-C-C-C$$

【0032】(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル等が用いられる。特に好ましいのはメチルエステル又はエチルエステルである。反応は、連続式でも回分式でも行うことができる。反応は、溶媒の存在下または非存在下で実施できるが、原料の(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルを溶媒をかねて過剰に用いるのが好ましい。通常、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルは、ジオールモノグリシジルエーテルに対してモル比で2~5倍用いる。

【0033】この反応では低級アルコールが副生するが、この反応は平衡反応なので生成した低級アルコールを反応系外に留去することによって反応をさらに進行させることができる。エステル交換触媒としては、チタンアルコラート、有機スズ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の弱酸塩(炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩など)、アルカリ金属アルコキサイドなどの一般的なエステル交

換触媒が用いられる。好ましくはチタンアルコラート、 有機スズ化合物が用いられる。硫酸などの強酸は、エポ キシ基と反応するので避けるのが好ましい。

【0034】触媒の使用量は、ジオールモノグリシジルエーテルに対し通常0.1~10モル%である。反応温度は通常50~130℃、好ましくは60~120℃でおこなう。反応温度が低すぎると反応の進行が遅くなり、逆に高すぎるとアクリロイル基の重合が顕著となる。上述の反応温度でも、アクリロイル基の重合を防止するために、重合防止剤を使用し、さらに酸素を反応系内に導入するのが好ましい。

【0035】重合防止剤としては、フェノチアジン、pーフェニレンジアミンなどの芳香族アミン、ヒドロキノン、pーメトキシフェノールなどのフェノール誘導体、ニトロソ化合物、芳香族ニトロ化合物などを単独または併用して用いることができる。酸素は、反応系が爆発範囲内にはいらないように、不活性ガスで希釈して反応系内に導入するのが好ましい。通常は酸素濃度が0.1~10容量%、好ましくは1~5容量%のガスとして導入する。

【〇〇36】エステル交換反応が終了したならば、反応 混合物に水を加えて触媒を失活させる。水の添加量は反 応混合物に対し0.5~10(容量)倍程度が好まし い。反応混合物は次いで有機溶媒で抽出して、グリシジ ル基を有する((メタ)アクリレートを含む有機溶媒相 を取得する。これを蒸留して有機溶媒を留出させると、 グリシジル基を有する(メタ)アクリレートが製品とし て得られる。この蒸留に際しても重合防止剤と分子状酸 素を併用するのが好ましい。なお、エステル交換反応の 反応混合物中には未反応の(メタ)アクリル酸低級アル キルエステルが残存しているので、抽出に先立ち予じめ 簡単な蒸留により除去しておくのが好ましい。抽出によ り得た有機溶媒相から有機溶媒を留去する際に一緒に留 出させることも可能であるが、留出液から溶媒と(メ タ)アクリル酸低級アルキルエステルとを更に分離しな ければならない。また、水を加えて触媒を失活させる と、触媒中のチタンやスズ等の金属が不溶性化合物を形 成して析出するので、抽出に先立って濾過して除去して おくのが好ましい。

【0037】このようにして得られるグリシジル基を有する(メタ)アクリレートは、用いるモノエーテルの純度にもよるが、通常は90%以上の純度であり、このまま樹脂の原料して使用することができる。さらに高純度のものが必要であればさらに蒸留により容易に所望の純度まで精製できる。

【0038】実施例-1

2段階法による1, 4ーブタンジオールモノグリシジル エーテルの合成と、これを用いたアクリル酸メチルとの エステル交換反応

工程イ:1, 4ーブタンジオールとエピクロロヒドリン

#### の開環付加反応

1,4-ブタンジオール90g(1mol)、三フッ化ホウ素エーテル錯体0.7gを500mlのフラスコに仕込み、窒素シール下、55℃に昇温した。撹拌下、これにエピクロロヒドリン92.5g(1mol)を2時間かけて滴下した。

【0039】滴下終了後さらに30分間撹拌してガスクロマトグラフィーでエピクロロヒドリンが消失したことを確認した。1,4-ブタンジオールの反応率は約68%であり、1,4-ブタンジオールに対する反応収率はモノエーテル体47%、ジエーテル体16%であった。

【0040】工程口:エポキシ環の閉環反応

前記で得られた反応液を30℃に水冷し、撹拌下に48%NaOH水溶液75g(NaOHO.9mol)を1時間かけて滴下した。滴下終了後さらに30分間撹拌し、ガスクロマトグラフィーで反応が十分に進行したことを確認し、反応を終了した。

【 O O 4 1 】 工程ハ: 1 , 4 ー ブタンジオールモノグリシジルエーテルの分離

前記の反応液に水325gを加え、ジクロロメタン150m I で4回抽出し、エーテル体をジクロロメタン層に回収した。ついでジクロロメタン抽出液を水50m I で洗浄した。この抽出液からジクロロメタンを留去したのち、5mm H gの減圧下で1,4ーブタンジオールモナグリシジルエーテル45g(0.31mol)を得た。得られたモナグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、1,4ーブタンジオールジグリシジルエーテル1.2%であった。

【 O O 4 2 】 工程二:モノグリシジルエーテルとアクリル酸メチルとのエステル交換反応

前記で得られた1, 4ーブタンジオールモノグリシジルエーテル45g(O.31mol)、アクリル酸メチル93.4g(1.08mol)及びチタンテトラーnーブトキシド5.3g(O.016mol)をウイットマー管をつけたフラスコに仕込み、還流下に生成したメタノールを留去しながら反応を行った。反応温度92~97℃で5時間反応させ、1, 4ーブタンジオールモノグリシジルエーテルの転化率が98%に達したところで反応を終了した。この間、塔頂の留出温度は57~78℃であった。

【0043】反応液を冷却後、100m Iの水を加え、加熱して触媒を加水分解した。蒸留してアクリル酸メチルを水とともに蒸留除去した。塔頂温度が100℃に達した時点で蒸留を終えた。得られた濃縮液を冷却後、濾過して析出した触媒分解物を除去した。濾液をジクロロメタン200m Iで抽出した。ジクロロメタン相を活性

炭で処理したのちジクロロメタンを蒸留除去して、缶残液として、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル55.3g(0.28mol)を得た。

【0044】得られた4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーによる分析で4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル90.4%、1,4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル0.4%、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル1.0%であった。反応に用いた1,4-ブタンジオールからの一貫収率は28%であった。

### 【0045】実施例-2

1 段階法による 1, 4 - ブタンジオールモノグリシジル エーテルの合成

1,4-ブタンジオール45g(0.5mol)及びエピクロロヒドリン46.3g(0.5mol)をフラスコに仕込み、30℃で水冷後、撹拌下に48%NaOH水溶液41.6g(NaOHO.5mol)を1時間かけて滴下した。

【0046】滴下終了後さらに1時間撹拌してからガスクロマトグラフィーで反応液を分析した。1,4ーブタンジオールの反応率は49%で、1,4ーブタンジオールに対する反応収率はモノエーテル体33%、ジエーテル体1%であった。未反応のエピクロロヒドリンもかなり残存していた。この反応液を実施例-1の工程ハ

(1, 4ーブタンジオールモノグリシジルエーテルの分離)と同様に処理し、1, 4ーブタンジオールモノグリシシルエーテル(純度95%)15gを得た。

#### 【0047】実施例-3

1段階法による1, 4-ブタンジオールモノグリシジル エーテルの合成と、これを用いたアクリル酸メチルとの エステル交換反応

1,4-ブタンジオール90g(1mol)、エピクロ ロヒドリン92.5g(1mol)及びテトラヒドロフ ラン200gをフラスコに仕込み、5℃に冷却後、撹拌 しながら48%NaOH水溶液83.2g(NaOH 1mol)を1時間かけて滴下した。反応液は高粘度の スラリーとなった。滴下終了後30℃に昇温して、1時 間、さらに撹拌したのち反応液を分析したところ、1, 4-ブタンジオールの転化はわずかで、1,4-ブタン ジオールモノグリシジルエーテルは0.03molしか 生成していなかった。これから、析出した固体はNaO Hと推定した。この反応液をさらに昇温し、50~60 ℃で1時間反応させたところ、1,4-ブタンジオール の転化率は58%に達した。1,4-ブタンジオールに 対する反応収率はモノエーテル体30%(43.6g, 0.30mmol)、ジエーテル体1.2%(2.4 g, 0. 012mmol) であった。

【0048】この反応液に水300gを添加し、150mlのジクロロメタンでエーテル体を水相から抽出する

操作を4回反復した(150ml×4回)。ここでは抽出したジクロロメタン相は水洗はしなかった。このジクロロメタン抽出液から常圧で溶媒を回収後、ウイットマー精留管を装着した蒸留装置で1,4ーブタンジオールモノグリシジルエーテルを蒸留した。圧力3mmHgで、初留3.5gをカット後、塔頂温度104~111℃で本留分28.5gを得た。

【 O O 4 9 】 得られたモノグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、1,4ーブタンジオールモノグリシジルエーテル86.3%、1,4ーブタンジオールジグリシジルエーテルO.6%、1,4ーブタンジオール12.7%であった。1,4ーブタンジオールが多いのは、ジクロロメタン抽出液を水洗しなかったことによると思われる。

【0050】1,4ーブタンジオールモノグリシシルエーテル22.6g、アクリル酸メチル46.8g、フェノチアジン50mg、及びエステル交換触媒として炭酸ナトリウム1.6gを用い、実施例1と同様の装置で常圧で還流下にエステル交換反応を行った。還流温度は88℃でほとんど変化がなかった。還流開始から3.5時間して反応液の組成を分析したところ、1,4ーブタンジオールモノグリシジルエーテルの転化率は10%であった。これから、炭酸ナトリウム触媒ではさらに高い温度で反応する必要があると判断した。

【0051】反応液から内温が105℃になるまでアクリル酸メチルを留去し、次いでアクリル酸エチル28.4gを加えて、塔頂から生成低級アルコールを抜き出しながら引続きエステル交換反応を行った。塔頂温度は60~80℃、反応温度は105~130℃で推移し、反応開始後1時間で反応を停止した。反応液を分析したところ、1,4ーブタンジオールモノグリシジルエーテルの収率は、1,4ーブタンジオールでリシジルエーテルの収率は、1,4ーブタンジオールモノグリシジルエーテルに対して55%であった。高沸成分がかなり生成していた。これは反応温度がかなり高かったためと考えられる。

#### 【0052】比較例-1

2段階法による4-ヒドロキシブチルアクリレートとエピクロロヒドリンとからの4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルの合成

4ーヒドロキシブチルアクリレート144g及び触媒と

して3フッ化ホウ素エーテル錯体 0.7gをフラスコに 仕込み、55℃に昇温した後、撹拌しながらエピクロロ ヒドリン92.5gを2時間かけて滴下した。滴下終了 後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、4ーヒ ドロキシブチルアクリレートの転化率は約70%で、ほ とんどがクロロエーテル体に転化していた。

【0053】この反応液を水冷し、撹拌下、これに48%NaOH水溶液75gを、1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4ーヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルは生成していたが、分解生成物や更にその反応物である1,4ーブタンジオール、1,4ーブタンジオールジアクリレート、1,4ーブタンジオールモノグリシジルエーテルなどが相当量生成していた。

【0054】この反応液にジクロロルメタン500m!を加えて希釈したのち濾過し、濾液を50m!の水で水洗した。このジクロロメタンをガスクロマトグラフィーで分析したところ、生成物は4ーヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル約50%、1,4ーブタンジオールモノグリシシルエーテル約20%を含んでいた。

#### 【0055】比較例-2

1 段階法による4-ヒドロキシブチルアクリレートとエピクロロヒドリンとからの4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルの合成

4-ヒドロキシブチルアクリレート72g (0.5mol) 及びエピクロロヒドリン46.3g (0.5mo

I)をフラスコに仕込み、撹拌下に水冷しながら48% NaOH水溶液41.7g(NaOHとして0.5mol)を反応温度が40℃を超えないように1時間かけて滴下した。反応液に白色の粘稠固体が析出し撹拌できなくなったため、テトラヒドロフラン100mlを途中で添加した。滴下終了後、反応液を分析したところ、4ーヒドロキシブチルアクリレートが加水分解されて生成した1,4ーブタンジオールが大量に生成しており、4ーヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルの生成は痕跡量であった。

#### [0056]

【発明の効果】本発明によれば、グリシジル基を有する アクリレートを工業的に有利に製造することができる。